

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-134132

(P2004-134132A)

(43) 公開日 平成16年4月30日(2004.4.30)

(51) Int.Cl. ⁷	F 1	テーマコード (参考)
HO 1 M 8/18	HO 1 M 8/18	5 HO 1 8
C 2 2 C 5/04	C 2 2 C 5/04	5 HO 2 6
HO 1 M 4/90	HO 1 M 4/90 M	5 HO 2 7
HO 1 M 4/92	HO 1 M 4/92	
HO 1 M 8/06	HO 1 M 8/06 A	
審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 15 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2002-295211 (P2002-295211)

(22) 出願日 平成14年10月8日 (2002.10.8)

(71) 出願人 599029947

内田 勇

仙台市太白区八木山本町 1-32-4

(74) 代理人 100123788

弁理士 宮崎 昭夫

(74) 代理人 100088328

弁理士 金田 暢之

(74) 代理人 100106297

弁理士 伊藤 克博

(74) 代理人 100106138

弁理士 石橋 政幸

(72) 発明者 内田 勇

宮城県仙台市太白区八木山本町 1-32-4

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料再生可能な燃料電池、発電方法及び燃料の再生方法

(57) 【要約】

【課題】 2級アルコールを燃料に用いた燃料再生可能な燃料電池の発電方法とこの燃料の再生方法を提供する。

【解決手段】 特殊な合金電極を使用した場合に2級アルコールとケトンのレドックス反応が効率よく生ずることを見だし、この電極を燃料電池の燃料極として使用した。燃料極、空気極及びこれらに挟まれた電解質膜から成る燃料電池であって、燃料極がルテニウム、スズ、タンゲステン、銅、金、マンガン及びバナジウムから成る群から選択される少なくとも1種と白金との合金から成り、燃料が液状で2級アルコールを主成分とする燃料電池を、該燃料を該燃料極に直接供給することにより発電させる第1段階、発電した後にこの燃料電池の空気極に酸化性物質を接触させ、外部電源を用いて燃料極をプラス及び空気極をマイナスとして電流を流す第2段階、及びこの第2段階の操作をされた燃料電池を再び発電させる第3段階から成る発電方法である。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

燃料極、空気極及びこれらに挟まれた電解質膜から成る燃料電池であって、燃料極がルテニウム、スズ、タングステン、銅、金、マンガン及びバナジウムから成る群から選択される少なくとも 1 種と白金との合金から成り、燃料が液状で 2 級アルコールを主成分とする燃料電池を、該燃料を該燃料極に直接供給することにより発電させる第 1 段階、発電した後この燃料電池の空気極に酸化性物質を接触させ、外部電源を用いて燃料極をプラス及び空気極をマイナスとして電流を流す第 2 段階、及びこの第 2 段階の操作をされた燃料電池を再び発電させる第 3 段階から成る発電方法。

【請求項 2】

前記燃料極がルテニウム、スズ及びタングステンから成る群から選択される少なくとも 1 種と白金との合金から成る請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記合金における白金と白金以外の元素の原子比が 90 : 10 ~ 10 : 90 である請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記酸化性物質が水又は水素である請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

更に前記第 2 段階及び前記第 3 段階を繰り返すことを含む請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

燃料極、空気極及びこれらに挟まれた電解質膜から成る燃料電池であって、燃料極がルテニウム、スズ、タングステン、銅、金、マンガン及びバナジウムから成る群から選択される少なくとも 1 種と白金との合金から成り、燃料が液状で 2 級アルコールを主成分とする燃料電池を発電させる第 1 段階、及び該燃料電池の外部で、外部電源を用いて、還元極に該燃料の使用により生ずる該 2 級アルコールの反応生成物を供給し、酸化極に酸化性物質を供給して電解還元することにより、該反応生成物を 2 級アルコールに再生する第 2 段階から成る燃料電池用使用済み燃料の再生方法。

【請求項 7】

前記還元極がルテニウム、スズ及びタングステンから成る群から選択される少なくとも 1 種と白金との合金から成る請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

前記合金における白金と白金以外の元素の原子比が 90 : 10 ~ 10 : 90 である請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記酸化性物質が水又は水素である請求項 6 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

燃料極、空気極及びこれらに挟まれた電解質膜から成る燃料電池であって、燃料極が白金、ルテニウム及びタングステンから成る合金、又は白金及びタングステンから成る合金から成り、燃料が液状で 2 級アルコールを主成分とし、該燃料を該燃料極に直接供給することを特徴とする燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、2 級アルコールを燃料に用いた燃料再生可能な燃料電池、燃料再生可能な燃料電池の発電方法、この燃料の再生方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

燃料電池は、クリーンエネルギー源として実用化に向けたさまざまな研究開発が行われている。燃料には、水素をはじめメタノールやその他の各種燃料が鋭意検討されている。

10

20

30

40

50

しかし、従来型の燃料電池は、燃料を外部から供給し、燃料極で反応させることで生ずる生成物を燃料電池外に排出するタイプのものがほとんどである。例えば、水素燃料は、生成物として水だけを生じ、これは電池外に排出されることで燃料電池を連続運転できるものである。メタノール燃料の場合は、水と二酸化炭素を生ずるがいずれも燃料電池外に排出される。

一方、2-プロパノール等の2級アルコールを燃料電池の燃料として使用することは既に検討されている（例えば、非特許文献1、特許文献1参照。）が、燃料の反応生成物が燃料容器中に蓄積するという難点を抱えていることがその後の研究により分かった。

一方、白金電極を用いてアセトン還元するとプロパンを生成するという報告（例えば、非特許文献2参照。）があるが、この結果を基に本案の燃料リサイクル型燃料電池を考案することは至難に近い。 10

【0003】

【特許文献1】

特願2001-353034

【非特許文献1】

Electrochem. Solid-State Lett., Vol. 5, A129-130 (2002).

【非特許文献2】

J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., Vol. 25, No. 2, pp. 45-62 (1977) 20

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

従来の燃料電池は、外部から供給する燃料を、水あるいは二酸化炭素という形で外部に排出する形態をとっていた。反応物が酸化され、その酸化体が燃料容器内に蓄積する反応は、燃料電池の連続使用という観点からは必ずしも良好ということはできないが、もしその生成物が再還元により再生できるならば、二次電池における充電のように繰り返して燃料を利用し続けることが可能となる。

このように、燃料再生可能な燃料電池、このような燃料電池の発電方法及び燃料の再生方法の開発が、潜在的に熱望されていた。

【0005】

30

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、特殊な合金電極を使用した場合に2級アルコールとケトンのレドックス反応が効率よく生ずることを見だし、この合金電極を燃料電池の燃料極に利用することにより燃料再生可能な燃料電池、発電方法及び燃料の再生方法を完成するに至った。

【0006】

即ち、本発明は、燃料極、空気極及びこれらに挟まれた電解質膜から成る燃料電池であって、燃料極がルテニウム、スズ、タングステン、銅、金、マンガン及びバナジウムから成る群から選択される少なくとも1種と白金との合金から成り、燃料が液状で2級アルコールを主成分とする燃料電池を、該燃料を該燃料極に直接供給することにより発電させる第1段階、発電した後にこの燃料電池の空気極に酸化性物質を接触させ、外部電源を用いて燃料極をプラス及び空気極をマイナスとして電流を流す第2段階、及びこの第2段階の操作をされた燃料電池を再び発電させる第3段階から成る発電方法である。 40

【0007】

また、本発明は、燃料極、空気極及びこれらに挟まれた電解質膜から成る燃料電池であって、燃料極がルテニウム、スズ、タングステン、銅、金、マンガン及びバナジウムから成る群から選択される少なくとも1種と白金との合金から成り、燃料が液状で2級アルコールを主成分とする燃料電池を発電させる第1段階、及び該燃料電池の外部で、外部電源を用いて、還元極に該燃料の使用により生ずる該2級アルコールの反応生成物を供給し、酸化極に酸化性物質を供給して電解還元することにより、該反応生成物を2級アルコールに再生する第2段階から成る燃料電池用使用済み燃料の再生方法である。 50

更に、本発明は、燃料極、空気極及びこれらに挟まれた電解質膜から成る燃料電池であって、燃料極が白金、ルテニウム及びタングステンから成る合金、又は白金及びタングステンから成る合金から成り、燃料が液状で２級アルコールを主成分とし、該燃料を該燃料極に直接供給することを特徴とする燃料電池である。

【０００８】

【発明の実施の形態】

本発明を説明するために、まず、燃料電池の構造（形態）について述べる。

図１は、一般的な燃料電池の単セル構造の一例を示す。本発明においてもかかる態様のものを使用することができる。図中、筐体１a、１b内にイオン交換膜２と、それを挟持する空気極（カソード）３と燃料極（アノード）４を有し、それらの外側に酸化剤流路５と液体燃料収納部６を具備してなる。

10

イオン交換膜２は、アニオンまたはカチオンのいずれのイオン伝導タイプでも使用出来るが、プロトン伝導タイプのものが好適に使用される。イオン交換膜２としては、パーフルオロアルキルスルホン酸ポリマーを代表とする高分子膜をはじめとする公知材料を使用できる。

空気極３及び燃料極４は、それぞれ所定の触媒が塗布された多孔質カーボンペーパーである場合が多い。空気極３と燃料極４との間に電解質膜２を介在配置させて挟持するか、或いはホットプレス又はキャスト製膜等によって三者を接合して、膜－電極構造体（Membrane Electrode Assembly）が構成される。多孔質カーボンペーパーには、必要であればポリテトラフルオロエチレンに代表される撥水剤を添加又は積層することもできる。

20

【０００９】

燃料極４は、下記の電極触媒合金を担持したカーボンをイオン伝導材料とともによく混合した上でイオン交換膜２に当接させることで構成されている。

イオン伝導材料は、イオン交換膜２と同じ材料であると好ましい結果が得られる。燃料極４をイオン交換膜２に当接させる方法としては、ホットプレス、キャスト製膜をはじめとする公知の方法が使用できる。

本発明において、この燃料極４は、ルテニウム、スズ、タングステン、銅、金、マンガン及びバナジウム、好ましくはルテニウム、スズ及びタングステンから成る群から選択される少なくとも１種と白金との合金から成る。これら合金の中で白金、ルテニウム及びタングステンから成る合金、並びに白金及びタングステンから成る合金が最も好ましい。この合金における白金と白金以外の元素の原子比は９０：１０～１０：９０であることが好ましい。

30

【００１０】

空気極３も、多くの場合白金を担持したカーボンをイオン伝導材料とともに良く混合した上でイオン交換膜２に当接させて構成されている。イオン伝導材料は、イオン交換膜２と同じ材料であると好ましい結果が得られる。空気極３をイオン交換膜に当接させる方法としては、ホットプレス、キャスト製膜をはじめとする公知の方法を使用することができる。白金を担持したカーボン以外にも、空気極３として、貴金属又はそれらを担持したもの（電極触媒）や、有機金属錯体又はそれを焼成したものなど公知のものを使用できる。

40

空気極３側には、上方に酸化剤（多くの場合空気）を導入するための酸化剤導入孔（図示せず）が設けられる一方、下方に未反応空気と生成物（多くの場合水）を排出するための酸化剤排出孔（図示せず）設けられる。この場合、強制吸気及び／又は強制排気手段を付設してもよい。また、筐体１aに空気の自然対流孔を設けてもよい。

【００１１】

燃料極４の外側には、液体燃料収納部６が設けられる。液体燃料収納部６は、２級アルコール燃料を収納するためのものであってもよいが、外部燃料収納部（図示せず）との流通路であってもよい。この際、燃料は、自然対流及び／又は強制対流により攪拌されるものである。強制対流が必要な場合は、強制対流手段を付設してもよい。

燃料極４に直接供給される燃料が、イソプロピルアルコール、イソブチルアルコールなど

50

の２級アルコールを主成分として含むと、良好なセル起電力と出力が得られることが本発明者等の検討により判明した。また、燃料が２級アルコールと水との混合物であると、クロスオーバーが効果的に防止されて更に良好なセル起電力と出力が得られる。

【００１２】

本発明においては、図１に示す単セルをそのまま使用してもよいし、複数のセルを直列及び／又は並列接続して実装燃料電池とすることもできる。セル同上の接続方法は、パイプーラ板を使用する従来の接続方式を採用してもよいし、例えば”２０００ Fuel Cell Seminar Abstracts”、７９１から８１２頁に記載の平面接続方式を採用してもよい。むしろその他公知の接続方式を採用してもよい。

【００１３】

図２は、本発明の燃料電池の別の実施形態を示す模式図である。図２に示す燃料電池は、やや厚みのある扁平な直方体の形状をしている。燃料電池内には、これを上下に仕切る燃料供給路１６が形成されている。また燃料電池は、円筒状の容器１７から構成された液体燃料の収納部分を有している。容器１７は燃料電池に着脱可能になっている。容器１７にはその側面に小孔１７ａが形成されている。容器１７内に収納された燃料は小孔１７ａを通じて供給される。小孔１７ａは、容器１７が筐体内へ装着される前は所定の封止手段（図示せず）によって封止されており、容器１７内に燃料を密封收容することが可能になっている。小孔１７ａが燃料電池内に装着されたときに、該小孔１７ａが前述の燃料供給路１６と連通する位置に形成されている。

【００１４】

この燃料電池は２個以上のセルを具備している。詳細には、燃料供給路１６の上側に４個のセルからなる第１のセル群が配置されている。一方、燃料供給路１６の下側にも４個のセルからなる第２のセル群が配置されている。各セルは何れも燃料極１４、空気極１３及びこれらの間に介在配置された電解質膜１２から構成されており、個々に独立している。各セル群におけるセルは、平面状に配置されており且つ直列に結線されている。第１のセル群のセルと、第２のセル群のセルとは、それらの燃料極１４が、燃料供給路１６を挟んで相対向するように配置されている。これと共に第１のセル群のセルと、第２のセル群のセルとは、それらの空気極１３が外方を向くように配置されている。セルをこのように配置することで、燃料電池の小型化が容易となり、小型電源、特に携帯機器の電源として適したものとなる。また燃料を収納した容器１７が着脱可能になっているので、燃料の補充が容易であり、これによっても本発明の燃料電池は携帯機器の電源として適したものとなる。

容器１７内から燃料供給路１６への燃料供給は、２級アルコールを主成分とする燃料が液体状態で行うが、燃料の円滑な供給の点から、例えば SiO_2 や Al_2O_3 などを焼結して得られた多孔質体、高分子繊維、高分子多孔質膜等から構成されていることが好ましい。高分子繊維や高分子多孔質膜を用いる場合には、これらが燃料に触れても変形しないことが必要である。

【００１５】

図２において、横方向に隣接するセル間には、燃料が空気極１３に到達すること（一種のクロスオーバー）を防止する点から、燃料遮断機能を有する部材を配置することが望ましい（図示せず）。例えばポリエチレン及びポリプロピレンに代表される高分子材料や、ガラス及び酸化アルミを始めとする無機酸化物を、隣接するセル間に充填することで、燃料の空気極１３への到達を遮断できる。

各セル群のセルにおける空気極１３は前述の通り外方を向いている。即ち空気極１３は筐体と対向している。空気極１３と筐体との間には空間が設けられている。また筐体には該空間と外部とを連通させる通気孔（図示せず）が設けられている。従って、空気極１３と筐体との間の空間には、自然対流によって空気が流通する。これによって空気極１３に酸素が供給される。空気極１３への空気の供給を制御したい場合には、筐体の所定部位にファン等の強制対流手段を付設してもよい。

【００１６】

容器 17 内に収納された 2 級アルコールは、燃料極 14 での酸化反応によって酸化される。本発明においては、このとき、2 級アルコールが主としてケトンに変化し、ケトンは容器 17 にとどまり系外へ放出されることがない。

本発明においては、図 1 及び図 2 の燃料極 14 に外部電源（図示せず）のマイナス極を、空気極 13 に外部電源のプラス極を接続し電気分解を行うことで、燃料保管部に蓄積したケトンを 2 級アルコールに還元することができる点に特徴がある。この際、電気分解の陽極には、酸化剤流路を介して酸化性の物質を供給する必要がある。この酸化性物質としては、水分や水素を用いることができ、これらは液状又はガス状のいずれでもよい。

【0017】

図 3 には、燃料電池の外部で 2 級アルコールの酸化により生じたケトンの還元反応を行う場合の装置の一例を示す。反応物を入れる電解槽 21、酸化極 22、還元極 23、酸化性物質 24 及び 2 級アルコールの酸化性成物を含む液体 25 よりなる。液体 25 は、燃料電池の使用により生じた生成物を含む液体を回収したものである。電解槽 21 は、電解液等により腐食、溶解等を生じない材料で構成される。このような材料として鉄、真鍮、ステンレス等の金属あるいは合金や、ガラス、プラスチック、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物ないしそれらの複合材料が挙げられ使用される。このような電解槽は、槽内をフッ素樹脂やホーロー等で加工して、耐溶液性を向上させることもできる。

10

【0018】

図 3 では、隔膜 27 と還元極 23 が張り合わされて一体となった形態をとっている。還元極室には、2 級アルコールの酸化生成物を含む液体 25 を入れることができる。酸化性物質 24 には、上述のごとき電極酸化反応を生ずるさまざまな酸化物を当接させることで、目的とする電解反応を効率良く生じせしめることが可能になる。酸化性物質 24 は、アノード反応に関与する物質だけであってもかまわない。つまり反応物濃度を極端に高くして全反応を推進させることができる。具体的には、水を気体ないし液体で供給してもよいし、水素ガスをそのままあるいは適当な希釈ガスと共に充填ないしフローさせることができる。また、別の例として、塩化第一鉄水溶液を使用することも出来るし、メタノールを液体のままあるいは加熱ガス化して充填ないしはフローさせることも可能である。

20

【0019】

図 3 における還元極 23 は、多孔質体が好ましい。このような還元極の例としては、スポンジ状電極やコンポジット電極など公知の電極を使用することができる。コンポジット電極とは、導電性材料とガラス、プラスチック、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物等ないし、それらの複合材料を必要に応じてバインダー樹脂を用いて成型したものであり、微細孔を多数有しガス透過性に優れている。このような導電性材料として鉄、銅、ニッケルに代表される金属全般と真鍮、ステンレス等に代表される合金が全て使用できるし、カーボンブラックやグラファイト、フラーレン、カーボンナノチューブに代表される炭素材料が全般的に使用できる。これら材料に上述の半導体ないし絶縁体材料を混合分散して、ホットプレス、キャスト製膜、粉末冶金法など公知の方法により成型して使用する。必要に応じて使用されるバインダー樹脂は熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂すべてが使用できる。とりわけ、イオン交換樹脂をコンポジット電極用のバインダーとして使用するとコンポジット電極層内部が全部反応場として作用するため効率良く空気極反応を生ずることが可能となる。好適に使用される電極触媒材料は、ルテニウム、スズ及びタングステンから成る群から選択される少なくとも 1 種と白金との合金である。これら合金の中で、白金、ルテニウム及びタングステンから成る合金、及び白金及びルテニウムから成る合金であってルテニウムの含量が 70～90 at % である合金が最も好ましい。

30

40

【0020】

図 3 の応用発展例として、隔膜 27 の酸化極室側にさらに酸化極 22 を当接させるもの（図示せず）が挙げられ、実際に良好に使用できる。かかる仕様の電解槽は、膜電解方式と称され、全体の構成をコンパクトにできるため、小型軽量取り扱いが簡便である等の利点を有する。

【0021】

50

【実施例】

以下、実施例にて本発明を例証する。

製造例 1

合金電極を以下の方法により作製した。

スパッタ装置（アネルバ製 L-350S）を用いて、スパッタする基板を、温度150℃、10Paのアルゴン雰囲気内でスパッタを行った。スパッタするターゲットのシャッターを同時に開放し、20rpmの回転速度でチャンバーを回転させながらスパッタを行って、Pt:Ru=80:20～10:80の組成の合金を作製した。表1及び2に示す組成の合金も同様に作製した。

【0022】

10

試験例 1

製造例1にて作製したPt:Ru=80:20～10:80の組成のPt-Ru合金とPt電極を用い、3電極方式電気化学セル及びポテンショスタットを用いた電位掃引法により、1M硫酸水溶液中での2-プロパノール（0.5M）の電解酸化とアセトン（0.5M）の電解還元を行った。参照電極は、Ag/AgClである。

合金スパッタした基板は作用電極として用い、対極にはPtコイル、測定溶液には、窒素ガスで脱気した0.5M硫酸水溶液+1M 2-プロパノール水溶液の混合溶液を用いた。ポテンショスタット（北斗電工製 Bipotentiostat HA1010）を用いて電位掃引を行い、2-プロパノールを電解酸化した。電極電位を横軸、得られた酸化電流値を縦軸にして出力したボルタモグラム（電流-電位曲線）の結果を図4に示す。Pt:Ru=35:65の組成の電極が、電流の立ち上がり電位が卑で（電極電位には絶対的基準がないため、電位の負方向を卑と称する。）、最大電流値も大きいといった優れた結果を示していることがわかる。

20

同様に、測定溶液に窒素ガスで脱気した0.5M硫酸水溶液+1Mアセトン水溶液の混合溶液を用い、アセトンを電解還元した場合のボルタモグラムを図5に示す。ここではPt:Ru=20:80の組成の電極が電流の立ち上がり電位が貴で（電極電位には絶対的基準がないため、電位の正方向を貴と称する。）、最大電流値も大きい、といった優れた結果を示していることがわかる。

即ち、図4と図5の結果は、Pt:Ru=65:35～20:80の組成の電極が2-プロパノールの酸化とアセトンの還元に対して優れた特性を示すことを示している。

30

【0023】

試験例 2

製造例1にて作製した表1に示す組成のPt合金とPt電極を用いて2-プロパノールの電解酸化を行った。電解酸化の条件は試験例1と同じである。結果を表1に示す。

【表1】

基板 (スパッタ時の温度)	触媒 (組成は原子比)	2-プロパノール			
		Rest Potential (V)	判定	電流密度 (mA/cm ²)	判定
Pt/Si基板 (150℃)	Pt	0	-	1.0	-
	Pt:Ru=50:50	-0.15	◎	6.3	○
	Pt:W=85:15	0	×	10.8	◎
	Pt:Sn=95:5	-0.075	○	～1.0	×
Au基板 (300℃)	Pt:W=85:15	0	×	18	◎
	Pt:Ru:W=65:20:15	-0.05	△	25	◎
	Pt:Ru:Sn=60:15:25	-0.1	○	～1.0	×
Pt基板 (300℃)	Pt:W=85:15	0	×	23.9	◎
	Pt:Ru:W=65:20:15	-0.05	△	14.3	◎
	Pt:Ru:Sn=60:15:25	-0.1	○	～1.0	×

40

表中、判定は、Pt電極との比較を示し、◎：飛躍的に改善し、上昇している。○：改善

50

し、上昇している。△：比較的改善して、上昇している。×：ほとんど良くなっていない。を示す。この判定は、レストポテンシャル（自然電位：これが負の値である程電池の起電力が大きい）及び 0.4 V vs Ag/AgCl における電流密度の比較によって行った。

従来の白金電極と比較すると、本発明で用いる電極材料が、2-プロパノールの電解酸化に優れた性能を示すことが明らかである。特に、Pt/Ru/W合金が優れていることが分かる。

【0024】

試験例 3

製造例 1 にて作製した表 2 に示す組成の Pt 合金、Pt 及び Ru 電極を用いて、アセトンの電解還元を行った。アセトンの電解還元の条件は試験例 1 と同じである。結果を表 2 に示す。

【表 2】

基板 (スパッタ時の温度)	触媒 (組成は原子比)	アセトン			
		Rest Potential (V)	判定	電流密度 (mA/cm ²)	判定
Pt/Si 基板 (150°C)	Pt	(*)	-	-2.6	-
	Pt:Ru=20:80	0.15	◎	-24.9	◎
	Ru	(*)	-	-2.8	×
Au flag (300°C)	Pt:W=85:15	0.07	△	-7.8	○
	Pt:Ru:W=65:20:15	0.1	○	-14.2	◎
	Pt:Ru:Sn=60:15:25	0.15	◎	-8.2	○
Pt flag (300°C)	Pt:W=85:15	0.05	△	-14.9	◎
	Pt:Ru:W=65:20:15	0.03	△	-15.9	◎
	Pt:Ru:Sn=60:15:25	0.15	◎	-1.0	×

表中、(*) はアセトンに対して感応しないため数値することができないことを示す。判定は、Pt 電極との比較を示し、◎：飛躍的に改善し、上昇している。○：改善し、上昇している。△：比較的改善して、上昇している。×：ほとんど良くなっていない。を示す。この判定は、レストポテンシャル（自然電位：これが正に大きいほど還元を生じやすい）及び -0.2 V vs Ag/AgCl における電流密度の比較で行った。なお、レストポテンシャルについては、Pt 電極との比較ができないため、相対比較で評価した。非特許文献 2 の白金電極と比較すると、本発明で用いる電極材料が、アセトンの電解還元に優れた性能を示すことが明らかである。特に、Pt/Ru/W合金及び Ru 含量の高い Pt/Ru 合金が優れていることが分かる。

【0025】

実施例 1

市販の直接メタノール形燃料電池 H-TEC 社製 DMFC に、燃料極として製造例 1 で作製した原子比 Pt:Ru = 50:50 の合金を用いた。

この燃料電池の燃料極容器に 2-プロパノール水溶液 (0.5 M) を燃料として入れて、ポテンショガルバナスタットを用いて 32 mA/cm^2 の酸化電流を流すことで発電（放電）した。

発電後の液組成を見るために、発電開始から 5 分、30 分、60 分、90 分、120 分にマイクロシリンジを用いて、燃料液から $2\text{ }\mu\text{L}$ 取り出し、それをガスクロ分析にかけた。溶液濃度の決定にはガスクロのピーク積分値を用いて計算した。時間に対する溶液の濃度変化を表 3 に示す。

【表 3】

時間	溶液濃度(mol/L)	
	2-プロパノール	アセトン
0分	0.500	0.000
5分	0.497	0.003
30分	0.468	0.016
60分	0.405	0.046
90分	0.369	0.061
120分	0.328	0.070

【0026】

10

次に、上記燃料電池の燃料極容器にアセトン水溶液（0.5 M）を入れ、ポテンショガルバノスタットを用いて、25℃、65%RHの環境下で、32 mA/cm²の還元電流を流し、電解した。2-プロパノールの時と同様にガスクロを用いて液組成の分析を行った。時間に対する溶液の濃度変化を表4に示す。

【表4】

時間	溶液濃度(mol/L)	
	アセトン	2-プロパノール
0分	0.500	0.000
5分	0.396	0.017
30分	0.307	0.074
60分	0.238	0.125
90分	0.176	0.155
120分	0.115	0.184

20

以上の結果から、燃料である2-プロパノールと生成物であるアセトンとの物質相互変換が、効率良く行われていることが分かる。

【0027】

比較例1

実施例1において0.5 Mアセトン水溶液の還元を、25℃、5%RHの環境下で試みたが、2 mA/cm²以下のわずかな電流しか流すことができなかった。このことから、アセトンの2-プロパノールへの還元には、酸化極に酸化性物質（この場合は水分子）の効果的な（十分な）供給が、不可欠であることが分かる。

30

【図面の簡単な説明】

【図1】 一般的な燃料電池の単セル構造を示す図である。

【図2】 燃料電池の別の実施形態を示す図である。

【図3】 燃料電池の外部で燃料再生を行う装置を示す図である。

【図4】 2-プロパノールを電解酸化した場合のボルタモグラム（電流－電位曲線）を示す図である。電極電位を横軸、得られた還元電流値を縦軸に示す。

【図5】 アセトンを電解還元した場合のボルタモグラム（電流－電位曲線）を示す図である。電極電位を横軸、得られた酸化電流値を縦軸に示す。

40

【符号の説明】

1 a、1 b 筐体

2、1 2 イオン交換膜

3、1 3 空気極（カソード）

4、1 4 燃料極（アノード）

5、1 5 酸化剤流路

6、1 6 液体燃料収納部

7、1 7 燃料を収納した容器

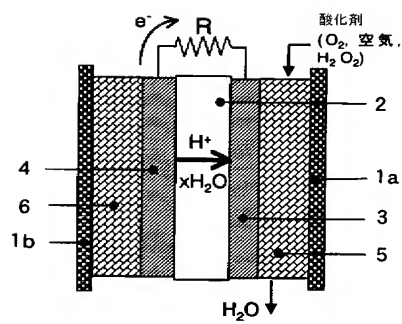
2 2 酸化極（アノード）

2 3 還元極（カソード）

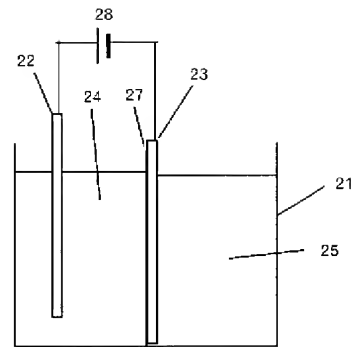
50

- 2 4 酸化性物質
- 2 5 二級アルコールの酸化性生物を含む液体
- 2 7 隔膜
- 2 8 外部直流電源

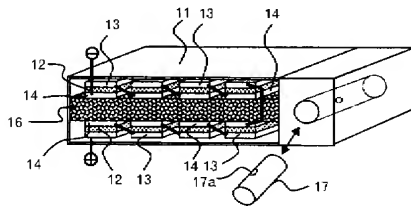
【図 1】



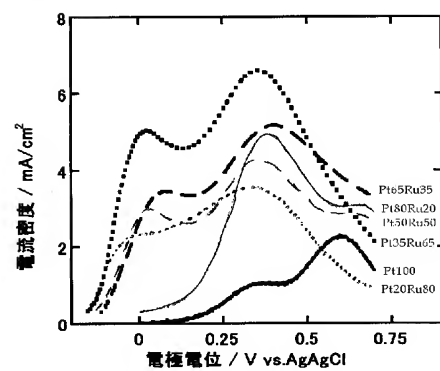
【図 3】



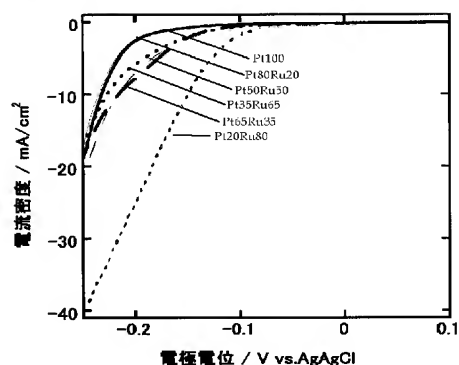
【図 2】



【図 4】



【図 5】



【手続補正書】

【提出日】平成15年12月17日(2003.12.17)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

燃料極、空気極及びこれらに挟まれた電解質膜から成る燃料電池であって、燃料極がルテニウム、スズ、タングステン、銅、金、マンガン及びバナジウムから成る群から選択される少なくとも1種と白金との合金から成り、燃料が液状で2級アルコールを主成分とする燃料電池を、該燃料を該燃料極に直接供給することにより発電させる第1段階、発電した後この燃料電池の空気極に酸化性物質を接触させ、外部電源を用いて燃料極をマイナス及び空気極をプラスとして電流を流す第2段階、及びこの第2段階の操作をされた燃料電池を再び発電させる第3段階から成る発電方法。

【請求項2】

前記燃料極がルテニウム、スズ及びタングステンから成る群から選択される少なくとも1種と白金との合金から成る請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記合金における白金と白金以外の元素の原子比が90:10～10:90である請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】

前記酸化性物質が水又は水素である請求項1～3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項5】

更に前記第２段階及び前記第３段階を繰り返すことを含む請求項１～４のいずれか一項に記載の方法。

【請求項６】

燃料極、空気極及びこれらに挟まれた電解質膜から成る燃料電池であって、燃料極がルテニウム、スズ、タングステン、銅、金、マンガン及びバナジウムから成る群から選択される少なくとも１種と白金との合金から成り、燃料が液状で２級アルコールを主成分とする燃料電池を発電させる第１段階、及び該燃料電池の外部で、外部電源を用いて、還元極に該燃料の使用により生ずる該２級アルコールの反応生成物を供給し、酸化極に酸化性物質を供給して電解還元することにより、該反応生成物を２級アルコールに再生する第２段階から成る燃料電池用使用済み燃料の再生方法。

【請求項７】

前記還元極がルテニウム、スズ及びタングステンから成る群から選択される少なくとも１種と白金との合金から成る請求項６に記載の方法。

【請求項８】

前記合金における白金と白金以外の元素の原子比が９０：１０～１０：９０である請求項７に記載の方法。

【請求項９】

前記酸化性物質が水又は水素である請求項６～９のいずれか一項に記載の方法。

【請求項１０】

燃料極、空気極及びこれらに挟まれた電解質膜から成る燃料電池であって、燃料極が白金、ルテニウム及びタングステンから成る合金、又は白金及びルテニウムから成る合金から成り、燃料が液状で２級アルコールを主成分とし、該燃料を該燃料極に直接供給することの特徴とする燃料電池。

【請求項１１】

燃料極、空気極及びこれらに挟まれた電解質膜から成る燃料電池であって、燃料極がルテニウム、スズ、タングステン、銅、金、マンガン及びバナジウムから成る群から選択される少なくとも１種と白金との合金から成り、燃料が液状で２級アルコールを主成分とする燃料電池と、

前記燃料を燃料極に供給することにより発電させた後に、この燃料電池の空気極に酸化性物質を接触させる酸化性物質供給手段と、

前記酸化性物質を空気極に接触させる際に、燃料極をマイナス及び空気極をプラスとして電流を流す外部電源とを有する発電装置。

【請求項１２】

燃料極、空気極及びこれらに挟まれた電解質膜から成る燃料電池であって、燃料極がルテニウム、スズ、タングステン、銅、金、マンガン及びバナジウムから成る群から選択される少なくとも１種と白金との合金から成り、燃料が液状で２級アルコールを主成分とする燃料電池と、

電源、前記燃料電池において前記燃料の使用により生ずる前記２級アルコールの反応生成物が供給される還元極、及び酸化性物質が供給される酸化極を備え、電解還元により前記反応生成物を２級アルコールに再生する電解還元手段とを有する発電装置。

【請求項１３】

前記燃料極がルテニウム、スズ及びタングステンから成る群から選択される少なくとも１種と白金との合金から成る請求項１１又は１２記載の発電装置。

【請求項１４】

前記酸化性物質が水又は水素である請求項１１、１２又は１３記載の発電装置。

【手続補正２】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】０００６

【補正方法】変更

【補正の内容】

【０００６】

即ち、本発明は、燃料極、空気極及びこれらに挟まれた電解質膜から成る燃料電池であって、燃料極がルテニウム、スズ、タンゲステン、銅、金、マンガン及びバナジウムから成る群から選択される少なくとも１種と白金との合金から成り、燃料が液状で２級アルコールを主成分とする燃料電池を、該燃料を該燃料極に直接供給することにより発電させる第１段階、発電した後にこの燃料電池の空気極に酸化性物質を接触させ、外部電源を用いて燃料極をマイナス及び空気極をプラスとして電流を流す第２段階、及びこの第２段階の操作をされた燃料電池を再び発電させる第３段階から成る発電方法である。

【手続補正３】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】０００７

【補正方法】変更

【補正の内容】

【０００７】

また、本発明は、燃料極、空気極及びこれらに挟まれた電解質膜から成る燃料電池であって、燃料極がルテニウム、スズ、タンゲステン、銅、金、マンガン及びバナジウムから成る群から選択される少なくとも１種と白金との合金から成り、燃料が液状で２級アルコールを主成分とする燃料電池を発電させる第１段階、及び該燃料電池の外部で、外部電源を用いて、還元極に該燃料の使用により生ずる該２級アルコールの反応生成物を供給し、酸化極に酸化性物質を供給して電解還元することにより、該反応生成物を２級アルコールに再生する第２段階から成る燃料電池用使用済み燃料の再生方法である。

更に、本発明は、燃料極、空気極及びこれらに挟まれた電解質膜から成る燃料電池であって、燃料極が白金、ルテニウム及びタンゲステンから成る合金、又は白金及びルテニウムから成る合金から成り、燃料が液状で２級アルコールを主成分とし、該燃料を該燃料極に直接供給することを特徴とする燃料電池である。

また本発明によれば、燃料極、空気極及びこれらに挟まれた電解質膜から成る燃料電池であって、燃料極がルテニウム、スズ、タンゲステン、銅、金、マンガン及びバナジウムから成る群から選択される少なくとも１種と白金との合金から成り、燃料が液状で２級アルコールを主成分とする燃料電池と、

前記燃料を燃料極に供給することにより発電させた後に、この燃料電池の空気極に酸化性物質を接触させる酸化性物質供給手段と、

前記酸化性物質を空気極に接触させる際に、燃料極をマイナス及び空気極をプラスとして電流を流す外部電源とを有する発電装置を提供できる。

また本発明によれば、燃料極、空気極及びこれらに挟まれた電解質膜から成る燃料電池であって、燃料極がルテニウム、スズ、タンゲステン、銅、金、マンガン及びバナジウムから成る群から選択される少なくとも１種と白金との合金から成り、燃料が液状で２級アルコールを主成分とする燃料電池と、

電源、前記燃料電池において前記燃料の使用により生ずる前記２級アルコールの反応生成物が供給される還元極、及び酸化性物質が供給される酸化極を備え、電解還元により前記反応生成物を２級アルコールに再生する電解還元手段とを有する発電装置を提供できる。

【手続補正４】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】０００９

【補正方法】変更

【補正の内容】

【０００９】

燃料極４は、下記の電極触媒合金を担持したカーボンをイオン伝導材料とともによく混合した上でイオン交換膜２に当接させることで構成されている。

イオン伝導材料は、イオン交換膜２と同じ材料であると好ましい結果が得られる。燃料極４をイオン交換膜２に当接させる方法としては、ホットプレス、キャスト製膜をはじめと

する公知の方法が使用できる。

本発明において、この燃料極 4 は、ルテニウム、スズ、タングステン、銅、金、マンガン及びバナジウム、好ましくはルテニウム、スズ及びタングステンから成る群から選択される少なくとも 1 種と白金との合金から成る。これら合金の中で白金、ルテニウム及びタングステンから成る合金、並びに白金及びルテニウムから成る合金が最も好ましい。この合金における白金と白金以外の元素の原子比は 90 : 10 ~ 10 : 90 であることが好ましい。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0019】

図 3 における還元極 23 は、多孔質体が好ましい。このような還元極の例としては、スポンジ状電極やコンポジット電極など公知の電極を使用することができる。コンポジット電極とは、導電性材料とガラス、プラスチック、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物等ないし、それらの複合材料を必要に応じてバインダー樹脂を用いて成型したものであり、微細孔を多数有しガス透過性に優れている。このような導電性材料として鉄、銅、ニッケルに代表される金属全般と真鍮、ステンレス等に代表される合金が全て使用できるし、カーボンブラックやグラファイト、フラーレン、カーボンナノチューブに代表される炭素材料が全般的に使用できる。これら材料に上述の半導体ないし絶縁体材料を混合分散して、ホットプレス、キャスト製膜、粉末冶金法など公知の方法により成型して使用する。必要に応じて使用されるバインダー樹脂は熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂すべてが使用できる。とりわけ、イオン交換樹脂をコンポジット電極用のバインダーとして使用するとコンポジット電極層内部が全部反応場として作用するため効率良く空気極反応を生ずることが可能となる。好適に使用される電極触媒材料は、ルテニウム、スズ及びタングステンから成る群から選択される少なくとも 1 種と白金との合金である。これら合金の中で、白金、ルテニウム及びタングステンから成る合金、及び白金及びルテニウムから成る合金であってルテニウムの含量が 70 ~ 90 at % である合金が最も好ましい。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷ F I テーマコード (参考)
H O 1 M 8/06 R

(72)発明者 梅田 実
新潟県長岡市深沢町 1 7 6 9 - 1

(72)発明者 小島 洋幸
宮城県仙台市青葉区千代田町 4 - 2 2 コーポみやこ 1 0 1 号

F ターム(参考) 5H018 AA07 AA08 AS02 BB03 BB07 BB12 BB17 EE02 EE03 EE05
EE08 EE10 EE17
5H026 AA08 CX04 EE08 HH05
5H027 AA08 MM03

PAT-NO: JP02004134132A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2004134132 A
TITLE: FUEL REGENERABLE FUEL
BATTERY, METHOD FOR
GENERATING ELECTRIC
POWER, AND METHOD FOR
REGENERATING FUEL
PUBN-DATE: April 30, 2004

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
UCHIDA, ISAMU	N/A
UMEDA, MINORU	N/A
KOJIMA, HIROYUKI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
UCHIDA ISAMU	N/A

APPL-NO: JP2002295211
APPL-DATE: October 8, 2002

INT-CL (IPC): H01M008/18 , C22C005/04 , H01M004/90 ,
H01M004/92 , H01M008/06

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for

generating electric power from a fuel regenerable fuel battery using a secondary alcohol as a fuel, and to provide a method for regenerating the fuel.

SOLUTION: It is discovered that a redox reaction of the second alcohol and a ketone is efficiently brought about when a special alloy electrode is used, and this electrode is used as a fuel pole of the fuel battery. In the fuel battery having the fuel pole, an air pole and an electrolyte film interposed between the fuel pole and the air pole, the fuel pole is made of an alloy of at least one type selected from the group consisting of ruthenium, tin, tungsten, copper, gold, manganese, vanadium and platinum. The fuel battery has the fuel containing in a liquid state the secondary alcohol as a main component. The method for generating electric power includes a first step of generating electric power from the fuel battery by directly supplying the fuel to the fuel pole in the battery, a second step of bringing an oxidative substance to a contact with the air pole of the battery after the power generation, and conducting a current with the fuel pole used as a positive pole and the air pole as a negative pole by using an external power source, and a third step of again power generating electric power from the fuel battery undergoing the operation of the second step.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO